

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3423452 A1

⑳ Aktenzeichen: P 34 23 452.7  
㉑ Anmeldetag: 26. 6. 84  
㉒ Offenlegungstag: 2. 1. 86

㉓ Int. Cl. 4:  
D 06 L 3/02  
C 08 L 33/02  
D 06 M 1/00  
D 21 C 9/16

DE 3423452 A1

㉔ Anmelder:  
Sandoz-Patent-GmbH, 7850 Lörrach, DE

㉕ Erfinder:  
Fornelli, Saverio, Basel, CH

㉖ Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:

DE-OS	33 37 750
DE-OS	33 37 719
DE-OS	27 03 876
DE-OS	18 04 504
US	43 63 699

㉗ Stabilisierende Mischung zur Peroxidbleiche zellulosehaltiger Materialien

Ein stabilisierendes Mittel zur Peroxidbleiche zellulosehaltiger Materialien enthaltend A) eine Poly- $\alpha$ -hydroxylacrylsäure und B) ein wasserlösliches Homopolymerisat der Acryl- oder Methacrylsäure, Copolymerisat der Acrylsäure und/oder Maleinsäure-Copolymerisat. Die gebleichten Materialien, besonders Textilmaterialien, weisen einen hohen Weißgrad auf.

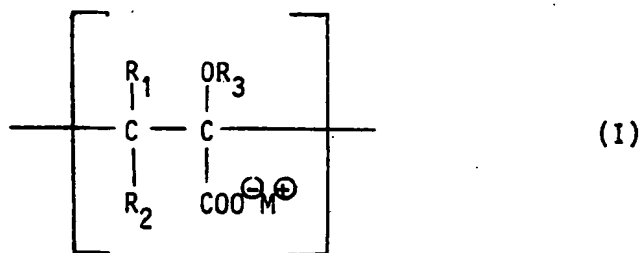
DE 3423452 A1

STABILISIERENDE MISCHUNG ZUR PEROXIDBLEICHE ZELLULOSEHALTIGER MATERIALIEN

Patentansprüche

1. Eine stabilisierende Mischung, enthaltend

A) eine Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure, welche monomere Einheiten der Formel I



enthält,

worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_{1-5}$ Alkyl,

$R_3$  Wasserstoff oder  $C_{1-5}$ Alkyl, und

M Wasserstoff oder ein Kation bedeuten

und

B) ein wasserlösliches Homopolymerisat der Acryl- oder Methacrylsäure oder Copolymerisat der Acrylsäure mit Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureester, Methacrylsäureester sowie anderen äthylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren und/oder Copolymerisat aus Maleinsäure und Styrol, Maleinsäure und einem Vinylester oder Maleinsäure und einem Vinyläther.

2. Eine Mischung gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Komponenten A und B in einem Gewichtsverhältnis A:B von 1:0.2-5 enthält.

3. Eine Mischung gemäss Patentansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich noch weitere Komplexbildner und ein hydrotropes Produkt enthält.
4. Verfahren zur Peroxidbleiche von zellulosehaltigen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man die Materialien mit einer Bleichflotte behandelt, die eine stabilisierende Mischung gemäss Anspruch 1 enthält.
5. Verfahren gemäss Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man zellulosehaltige Textilmaterialien mit einer silikatfreien Wasserstoffperoxidbleichflotte behandelt, die eine stabilisierende Mischung gemäss Anspruch 1 enthält.
6. Zellulosehaltige Materialien, gebleicht in Gegenwart einer stabilisierenden Mischung gemäss Anspruch 1.

STABILISIERENDE MISCHUNG ZUR PEROXIDBLEICHE ZELLULOSEHALTIGER MATERIALIEN

Die Erfindung betrifft eine stabilisierende Mischung zur Peroxidbleiche zellulosehaltiger Materialien, besonders von Textilien.

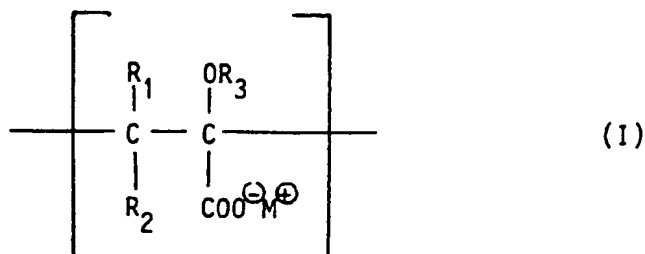
Peroxide, besonders Wasserstoffperoxide, sind oft verwendete Bleichmittel für Zellulosefasern, welche unter Zusatz eines Stabilisators wie Alkalisilikaten, besonders Natriumsilikat, eingesetzt werden. Während des Bleichens in Gegenwart eines Alkalisilikates und harten Wassers oder von Verunreinigungen auf der Rohware bilden sich schwerlösliche Erdalkalisilikate, die sich auf der Ware ablagern können und somit Flecken und Farbreservierungen verursachen. Die Verwendung von Silikaten als Stabilisatoren führt weiter zur Bildung einer zementartigen Schicht auf den Walzen und Bleichapparaturen, die dadurch regelmässig ersetzt werden müssen. Ferner bildet sich Kieselsäure, die während der Heissbleiche fixiert werden kann. Der Griff des in Gegenwart von Silikaten gebleichten Textilgutes wird daher verschlechtert.

Unter zellulosehaltigen Materialien kommen nicht nur die Textilmaterialien in Betracht, sondern auch die zur Papierherstellung verwendeten zellulosehaltigen Materialien wie Holzschliff und Altpapier. In der Peroxidbleiche dieser Materialien kann das eingesetzte Alkalisilikat nicht nur durch Ablagerung die Rohrleitungen, Flotationszellen, Siebe usw. verstopfen, sondern auch die Wirksamkeit von hochpolymeren Hilfsmitteln wie Nassverfestiger und Retentions- und Entwässerungsmittel, vermindern und sogar die Ablösbarkeit gealterter Offsetdruckfarben verschlechtern.

Es wurde nun gefunden, dass man diese Nachteile vermeiden kann, wenn man als Stabilisator des Peroxids eine Mischung, die eine Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure bzw. -derivat und eine weitere komplexbildende wasserlösliche polymere Carbonsäure enthält, verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist also eine stabilisierende Mischung, die

- A) eine Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure, welche monomere Einheiten der Formel I



enthält,

worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_{1-5}$ Alkyl,

$R_3$  Wasserstoff oder  $C_{1-5}$ Alkyl, und

M Wasserstoff oder ein Kation bedeuten

und

- B) ein wasserlösliches Homopolymerisat der Acryl- oder Methacrylsäure oder Copolymerisat der Acrylsäure mit Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureester, Methacrylsäureester sowie anderen äthylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren und/oder Copolymerisat aus Maleinsäure und Styrol, Maleinsäure und einem Vinylester oder Maleinsäure und einem Vinyläther

enthält.

Die unter A) erwähnten Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäuren sind Homo- oder Copolymere der  $\alpha$ -Hydroxyacrylsäuren, welche die oben definierten Einheiten der Formel I enthalten. Die Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure kann auch in Form eines Polylactons vorliegen, das hydrolysiert und neutralisiert werden kann.

In der Formel I bedeuten  $R_1$  und  $R_2$  vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl, wobei  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sein können. Vorzugsweise bedeuten  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff.  $R_3$  steht vorzugsweise für Wasserstoff. M bedeutet vorteilhafterweise ein Alkalimetall, beispielsweise Natrium oder Kalium, Ammonium oder substituiertes Ammonium, beispielsweise Di- oder Triäthanolammonium.

Das mittlere Molekulargewicht der Polymere von  $\alpha$ -Hydroxyacrylsäuren liegt oberhalb von ungefähr 300, vorteilhafterweise zwischen 5000 und 1000 000, vorzugsweise zwischen 10 000 und 200 000.

Als Copolymere der  $\alpha$ -Hydroxyacrylsäuren kann man solche einsetzen, die nur Einheiten der Formel I enthalten, worin mindestens eine dieser Einheiten von den anderen verschieden ist oder solche, die mit äthylenisch ungesättigten Comonomeren polymerisiert sind.

Letztere Copolymere enthalten vorzugsweise mindestens 50 % der oben definierten Einheiten.

Bevorzugte Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäuren sind diejenigen, die nur Einheiten der Formel I enthalten, insbesondere die unsubstituierte Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure in Salzform.

Die unter B) erwähnten Copolymerisate der Acrylsäure können bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 20 Gew.-%, mit Acrylsäure copolymerisierbare äthylenisch ungesättigte Verbindungen enthalten. Die Copolymerisate können auch mehrere einpolymerisierte Comonomere enthalten. Als äthylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure kommen z.B. Crotonsäure und Itaconsäure in Betracht.

Die unter B) genannten Maleinsäure-Copolymerisate liegen hauptsächlich im Molverhältnis 1:1 vor. Als Vinylester kann man beispielsweise Vinylacetat und Vinylpropionat verwenden. Geeignete Vinyläther sind z.B.  $C_{1-4}$  Alkylvinyläther.

Das Molekulargewicht der Polymerisate oder Copolymerisate B) liegt im allgemeinen zwischen 500 und 5 000 000, besonders 1000 und 1 000 000, wobei Bereiche zwischen 5000 und 500 000 bevorzugt sind.

Die Polymerisate und Copolymerisate B) werden vorteilhafterweise in Form eines Alkali-, Ammonium- oder Aminsalzes angewendet. Diese Salze können entweder durch Polymerisieren der entsprechenden monomeren bzw. comonomeren Salze oder durch wenigstens teilweise Neutralisieren der Polymerisate bzw. Copolymerisate mit Alkalihydroxiden bzw. Ammoniak oder Aminen erhalten werden. Als Amine kommen Methylamin, Aethylamin, Dimethylamin, Triäthylamin, Diäthanolamin usw. in Betracht.

Die erfindungsgemässe Mischung enthält die Komponenten A) und B) vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis A:B von 1:0.2-5.

Zusätzlich zu A) und B) kann die erfindungsgemässe Mischung noch weitere Komponenten, beispielsweise weitere Komplexbildner C) und ein hydrotropes Produkt D) enthalten.

Unter Komplexbildner C) ist sowohl ein einziger Komplexbildner als auch eine Mischung von zwei oder mehreren Komplexbildnern zu verstehen. Geeignete Komplexbildner sind vorteilhafterweise organische Sequestriermittel wie z.B. Amino-carbonsäuren und ihre Salze wie beispielsweise Aethylendiamintetraessigsäure oder Diäthylentriaminpentaessigsäure, Hydroxycarbonsäuren und ihre Salze wie beispielsweise Glukonsäure, Glukoheptonsäure oder Milchsäure, Organophosphonsäuren und ihre Salze wie beispielsweise Diäthylentriaminpenta(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyäthylen-1,1-diphosphonsäure oder Aethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) oder monomere Polycarbonsäuren wie Zitronensäure, Weinsäure oder Malonsäure und ihre Salze. Bevorzugt sind besonders die Aethylendiamintetraessigsäure und ihre Salze.

Das hydrotrope Produkt D) ist zweckmässigerweise ein Produkt, das auch die Eigenschaften eines Elektrolyts und/oder eines Lösungsmittlers besitzt. Als geeignete Produkte kommen beispielsweise Harnstoff, ein Alkanolamin wie Triäthanolamin oder ein niedriger Alkohol wie Isopropanol in Frage.

Eine bevorzugte stabilisierende Mischung gemäss der Erfindung ist beispielsweise folgende, die

100 Teile der Komponente A  
20 bis 500 Teile der Komponente B  
10 bis 300 Teile der Komponente C  
30 bis 200 Teile der Komponente D

enthält.

Die erfindungsgemässe Mischung wird nach bekannten Methoden hergestellt, vorzugsweise durch einfaches Mischen der Komponenten. Die Komponente C) kann entweder in mindestens teilweise neutralisierter Salzform eingesetzt werden oder in der Mischung mindestens teilweise neutralisiert werden, beispielsweise durch Zugabe einer basischen Verbindung. Vorzugsweise werden die Komponenten der Mischung in der selben Salzform eingesetzt.

Die stabilisierende Mischung wird zweckmässigerweise als wässrige Mischung, vorzugsweise in Form einer Zubereitung, die von 20 bis 90 % Wasser enthalten kann, eingesetzt.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist weiter ein Verfahren zur Peroxydbleiche von zellulosehaltigen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man die Materialien mit einer Bleichflotte behandelt, die eine stabilisierende Mischung wie oben beschrieben, enthält, und die auf diese Weise gebleichten zellulosehaltigen Materialien.

Das Peroxydbleichverfahren wird im alkalischen Bereich nach bekannten Methoden durchgeführt. Als Peroxyd wird vorzugsweise Wasserstoffperoxyd eingesetzt.

Im Textilbereich wird das zellulosehaltige Textilgut zweckmässigerweise mit einer Flotte, die das Wasserstoffperoxyd in den üblichen Mengen und die erfindungsgemässe Mischung enthält, in einem Kontinuumverfahren, beispielsweise Pad-Roll, Pad—Steam oder Pad-Batch oder einem diskontinuierlichen Verfahren, beispielsweise in einer Kufe, im Jigger oder Jet behandelt. Nach dem Bleichen wird das Textilgut nach bekannten Methoden weiterbehandelt.



Wenn Holzschliff oder Altpapier gebleicht werden, wird die Behandlung vorzugsweise zwischen 30 und 60°C durchgeführt. Das Bleichen kann entweder im Pulper oder in einem Bleichturm auf kontinuierliche oder diskontinuierliche Weise durchgeführt werden.

Die stabilisierende Mischung gemäss der Erfindung wird in Mengen von 0,05 bis 6 %, vorzugsweise von 0,05 bis 4 % (berechnet auf das Textilgut), eingesetzt.

Für die Holzschliffperoxidbleiche wird die stabilisierende Mischung vorzugsweise in einer Menge von 0,15 bis 1,5 % (berechnet auf atro-Holzschliff) eingesetzt. Für das De-Inken von Altpapier wird die stabilisierende Mischung, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 1 % (berechnet auf atro-Altpapier), dem Bleichbad zugegeben.

Im Fall der Peroxidbleiche des Holzschliffes bzw. Altpapiers, kann die stabilisierende Mischung ganz oder teilweise das üblicherweise verwendete Alkalisilikat ersetzen. Als Beispiel eines solchen Gemisches kann man eine Bleichflotte, die 0,1 bis 0,6 % der oben erwähnten Mischung zusammen mit 0,5 bis 2,0 % Natriumwasserglas 38° Bé enthält, verwenden.

Unter dem Begriff "Altpapier" werden die üblichen Altpapiermischungen wie Tageszeitungen, Mischungen aus Tageszeitungen und Illustrierten, bedrucktes Computerpapier und Offset-Zeitungen bezeichnet. Das Altpapier wird zuerst aufbereitet und dann erfindungsgemäss gebleicht bzw. de-inkt.

Der Holzschliff kann nach bekannten Methoden, wie üblich in der Papierindustrie aus verschiedener Herkunft vorbereitet werden.

Nach dem Bleichen wird die resultierende Stoffsuspension nach bekannten Methoden weiterverarbeitet.

Die stabilisierende Mischung wird vorzugsweise für eine silikatfreie Wasserstoffperoxidbleiche zellulosehaltiger Textilmaterialien eingesetzt.

Zusätzlich zu der stabilisierenden Zubereitung kann die Bleichflotte noch weitere Hilfsmittel, wie anionische oder nicht-ionogene Tenside enthalten. Es ist vorteilhaft, dass die Bleichflotte  $Mg^{++}$  und gegebenenfalls  $Ca^{++}$  Ionen enthält. Somit ist es möglich, hartes Wasser zu verwenden oder ein Magnesium- und gegebenenfalls ein Calciumsalz, beispielsweise Magnesiumchlorid oder- sulfat, der Flotte zuzugeben.

Die zellulosehaltigen Textilmaterialien können aus natürlicher oder regenerierter Zellulose bestehen, bzw. in Mischungen mit synthetischen Fasern wie Polyester, vorliegen.

Die so gebleichten zellulosehaltigen Materialien weisen einen guten Weissgrad auf. Die gebleichten Textilmaterialien besitzen weiter einen weichen Griff und eine gute Hydrophilität. Das aus Altpapier zurückgewonnene Papier ist von guter Qualität und kann für verschiedene Zwecke wieder verwendet werden. Zusätzlich zu ihrer stabilisierenden Wirkung hat die erfindungsgemässe Zubereitung noch einen antikatalytischen Effekt gegen Katalysatoren wie  $Fe^{3+}$  und  $Cu^{2+}$  Ionen. Ferner schützt diese Zubereitung die Zellulose gegen einen Abbau des Polymerisationsgrades.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern das Verfahren. Teile sind Gewichtsteile oder Volumenteile, Prozente sind Gewichtsprozente und Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

- 45 Teile eines von Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure abstammenden  
Polylactons (MG  $\sim$  50 000)
- 100 Teile EDTA in Natriumsalz Form
- 50 Teile einer Polyacrylsäure als Natriumsalz  
(MG  $\sim$  500 000)  
und
- 40 Teile Harnstoff

werden in hartem Wasser (5° dH  $\text{Mg}^{2+}$ ) gelöst und mit hartem Wasser auf 100 Teile verdünnt (bezeichnet als Mischung A).

Nach Zugabe von 30 Teilen eines handelsüblichen anionischen Tensids und 300 Teilen  $\text{H}_2\text{O}_2$  35 % wird die Mischung auf 1000 Teile verdünnt und auf pH ca. 13 mit Natriumhydroxid eingestellt.

Eine entschlichtete 100 % Baumwolle-Kretonne wird mit dieser Flotte geklotzt und auf 100% abgequetscht. Danach wird das Textilgut aufgerollt und während 90 Minuten bei 95° behandelt. Nach warmem und kaltem Spülen erhält man eine weisse Kretonne mit einem weichen Griff.

Beispiel 2

- 45 Teile eines von Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure abstammenden  
Polylactons (MG  $\sim$  50 000)
- 100 Teile EDTA in Natriumsalz Form
- 40 Teile einer Polyacrylsäure als Natriumsalz  
(MG  $\sim$  100 000)  
und
- 25 Teile Harnstoff

Werden in hartem Wasser (5° dH  $\text{Mg}^{2+}$ ) gelöst und mit hartem Wasser auf 100 Teile verdünnt (bezeichnet als Mischung B).

Nach Zugabe von 30 Teilen eines handelsüblichen anionischen Tensids

und 350 Teilen  $H_2O_2$  35 % wird die Mischung auf 1000 Teile verdünnt und auf pH ca.13 mit Natriumhydroxid eingestellt.

Eine entschlichtete 100 % Baumwolle-Kretonne wird mit dieser Flotte geklotzt und auf 100 % abgequetscht. Danach wird das Textilgut während 20 Minuten bei 102° gedämpft. Nach warmem und kaltem Spülen erhält man eine Kretonne mit hohem Weissgrad.

### Beispiel 3

In einem Pulper wird eine Bleichlösung eingetragen, die per 1000 Teile

100 Teile Mischung A oder B  
25.0 Teile Natriumperoxyd 60 Vol. %  
0.3 Teile eines handelsüblichen alkoxylierten, quaternierten Alkylendiamins und  
40.0 Teile NaOH 30 %

enthält.

Eine aus 100 % Tageszeitungen bestehende Altpapiermischung wird in dieser Bleichlösung eingetragen und bei 45-55° und einem pH-Wert von 10-11 bis zu einer Stoffdichte von 4 bis 6 % aufgeschlagen. Kurz vor Pulperschluss wird 1 Teil eines handelsüblichen Sammlers, beispielsweise 1 Teil Oelsäure, dem Bleichbad zugegeben und anschliessend die Stoffsuspension in eine Ableerbütte geleitet und während 1 bis 2 Stunden schwach gerührt. Danach wird die Stoffsuspension gereinigt, entstippt und verdünnt, den Flotationszellen zugeführt und dann weiterverarbeitet.

Ein gebleichtes Papier guter Qualität wird so erhalten.